

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 1 1 - 2 4 0 0 9 8

(43)公開日 平成11年(1999)9月7日

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

B 3 2 B 7/02

1 0 1

B 3 2 B 7/02 1 0 1

1 0 3

1 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 7

O L

(全 1 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-44028
(22)出願日 平成10年(1998)2月25日

(71)出願人 000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(72)発明者 近藤 聡
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内
(72)発明者 樋口 俊彦
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内
(72)発明者 澁谷 崇
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

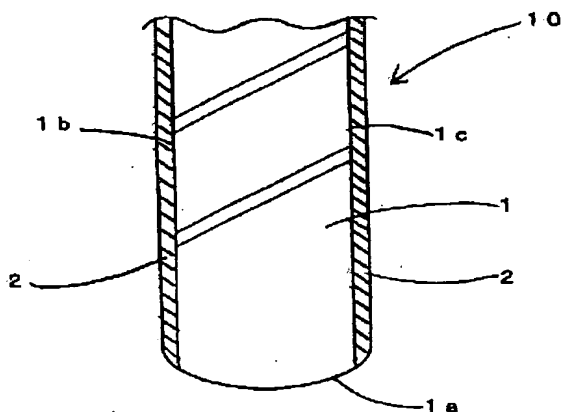
最終頁に続く

(54)【発明の名称】透明積層体

(57)【要約】

【課題】高度な耐摩耗性を発現する硬化物層を表面に有する透明樹脂板を用いた軽量の積層体を提供する。

【解決手段】紫外線硬化性被覆組成物から形成された硬化物からなる内層とその内層に接したポリシラザンに由来するシリカからなる最外層の2層で構成された透明硬化物層2が形成された、透明樹脂板1の端面1aが平滑化処理された透明積層体。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】表裏 2 面と外周の端面とを有する透明樹脂板と、該透明樹脂板の表裏の少なくとも一方の面に設けられた少なくとも 2 層の透明硬化物層とを備えた透明積層体であって、少なくとも 2 層の透明硬化物層のうち最外層に接する内層が活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を 2 個以上有する多官能性化合物 (a) を含む活性エネルギー線硬化性被覆組成物 (A) の硬化物である耐摩耗性の層で、最外層が実質的に有機基を含まないシリカを形成しうる硬化性被覆組成物 (B) の硬化物であるシリカ層であり、端面に平滑化処理が施されてなることを特徴とする透明積層体。

【請求項 2】表裏 2 面と外周の端面とを有する透明樹脂板と、該透明樹脂板の表裏の少なくとも一方の面に設けられた少なくとも 2 層の透明硬化物層とを備えた透明積層体であって、少なくとも 2 層の透明硬化物層のうち最外層に接する内層が活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を 2 個以上有する多官能性化合物 (a) を含む活性エネルギー線硬化性被覆組成物 (A) の硬化物である耐摩耗性の層で、最外層が実質的に有機基を含まないシリカを形成しうる硬化性被覆組成物 (B) の硬化物であるシリカ層であり、端面に防水性被覆層が形成されてなることを特徴とする透明積層体。

【請求項 3】被覆組成物 (A) が、さらに平均粒径 200 nm 以下のコロイド状シリカを含む、請求項 1 または 2 記載の透明積層体。

【請求項 4】被覆組成物 (A) の硬化物の層の厚さが 1 ~ 50 μm である、請求項 1、2 または 3 記載の透明積層体。

【請求項 5】被覆組成物 (A) の硬化物が、JIS-R 3212 に準じる耐摩耗性試験における供試体回転回数を 100 回とした場合の曇価が 1.0 % 以下の耐摩耗性を有する硬化物である、請求項 1、2、3 または 4 記載の透明積層体。

【請求項 6】被覆組成物 (B) が、ポリシラザンを含む被覆組成物である、請求項 1、2、3、4 または 5 記載の透明積層体。

【請求項 7】被覆組成物 (B) の硬化物の層の厚さが 0.05 ~ 10 μm である、請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の透明積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明樹脂板にハードコート層が設けられた透明積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】建築物や自動車の窓には、従来からガラス板（無機ガラスをいう、以下同様）が用いられていた。一方で、不当な外力が加えられた場合にはガラス板は破損のおそれがある。そこで、ガラス板の代替物として透明樹脂板を用いることが提案されている。とりわけ

芳香族ポリカーボネート樹脂（以下 PC という）は耐破砕性、透明性、軽量性、易加工性などに優れ、その特徴を生かして、外壁、アーケード等の大面積の透明部材として各方面で使用されている。

【0003】ところが、こうした透明樹脂板をガラス板の代替として使用するには表面の硬度が充分ではなく、傷つきやすく磨耗しやすいことから透明性が損なわれやすいという欠点を有している。

【0004】従来、PC の耐擦傷性や耐磨耗性を改良するために多くの試みがなされてきた。最も一般的な方法の一つに分子中にアクリロイル基等の重合性官能基を 2 個以上有する重合硬化性化合物を基材に塗布し、熟または紫外線等の活性エネルギー線により硬化させ、耐擦傷性に優れた透明硬化物層を有する成形品を得る方法がある。この方法は、被覆用の組成物も比較的安定で、特に紫外線硬化が可能であるため生産性に優れ、成形品に曲げ加工を施した場合でも硬化被膜にクラックが発生することがなく表面の耐擦傷性や耐磨耗性を改善できる。しかし、硬化被膜が有機物のみからなることから表面の耐擦傷性の発現レベルには限界がある。

【0005】一方、より高い表面硬度を基材に付与させるための方法として、金属アルコキシド化合物を基材に塗布し熱により硬化させる方法がある。金属アルコキシドとしてはケイ素系の化合物が広く用いられており、耐磨耗性にきわめて優れた硬化被膜を形成できる。しかし、硬化被膜と基材との密着性に乏しいため、硬化被膜の剥離やクラックを生じやすい等の欠点があった。

【0006】これらの技術の欠点を改良する方法として特開昭 61-181809 に示されるようにアクリロイル基を有する化合物とコロイド状シリカの混合物を基材に塗布し、紫外線等の活性エネルギー線により硬化させ、耐擦傷性に優れた透明硬化物層を形成する方法がある。コロイド状シリカを重合硬化性化合物と併用することにより、かなり高い表面硬度と生産性を両立させる。しかし、まだその表面耐擦傷性の発現レベルにおいて先の金属アルコキシド化合物を基材に塗布し熱により硬化させる方法には劣っていた。

【0007】また、前記ケイ素系金属アルコキシド化合物の代わりにポリシラザンを用いる、すなわち、ポリシラザンを基材に塗布し熱等により硬化させる方法も知られている（特開平 8-143689）。ポリシラザンは酸素の存在下で縮合反応や酸化反応が起こり、窒素原子を含むこともあるシリカ（二酸化ケイ素）に変化すると考えられており、最終的には実質的に窒素原子を含まないシリカの被膜が形成される。ポリシラザンに由来するシリカの被膜は高い表面硬度を有する。しかし、この被膜は金属アルコキシド化合物の場合と同様に被膜と基材との密着性に乏しいため、被膜の剥離やクラックを生じやすい等の欠点がある。

【0008】さらに、特開平 9-39161 にはプラス

チックフィルム上に保護被膜を形成し、その表面にポリシラザン溶液を塗工してシリカの表面層を形成する方法が記載されている。保護被膜はプラスチックフィルムがポリシラザン溶液の溶媒に侵されることを防ぐために設けられている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ポリシラザン等から形成されるシリカの層の表面は耐磨耗性を有することが知られている。しかし、単にポリシラザン等から形成されるシリカの層を設けただけでは、所望の表面特性を得られないことがあった。これに対し本発明者は、このシリカ層の表面の耐磨耗性や耐擦傷性などの表面特性はその下層の材質により変化することを見いだした。この原因はシリカ層とその下層との密着性やその下層のシリカ層に接する表面の耐磨耗性に影響されることにあると考えられる。

【0010】一方で、所望の表面特性が得られた場合にも、長期耐久性を評価した場合、ハードコート層を有する透明樹脂板の端面からクラックが発生する現象が見られた。これに対し本発明者は、透明樹脂板の端面から侵入する水分がハードコート層を劣化させることを見いだした。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者はより高い表面特性のシリカ層表面を与える下層の材質について検討した結果、特定の材質と表面特性を有する下層の材料を見いだした。下層の材料はシリカ層と高い密着性を有し、透明樹脂板とも十分な密着性を有するものである。すなわち、最外層は無機物の被膜であるにもかかわらず、内層に対して、および結果的に透明樹脂板に対して、充分密着し、ガラスと同等ないしそれに近い表面耐磨耗性を有した透明硬化物層が形成された透明積層体を見いだした。さらにこの場合に、端面から侵入する水分を防止することにより、長期的な耐久性を発現する透明積層体を見いだした。本発明はこの透明積層体にかかわる下記発明である。

【0012】表裏2面と外周の端面とを有する透明樹脂板と、該透明樹脂板の表裏の少なくとも一方の面に設けられた少なくとも2層の透明硬化物層とを備えた透明積層体であって、少なくとも2層の透明硬化物層のうち最外層に接する内層が活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2個以上有する多官能性化合物(a)を含む活性エネルギー線硬化性被覆組成物(A)の硬化物である耐磨耗性の層で、最外層が実質的に有機基を含まないシリカを形成しうる硬化性被覆組成物(B)の硬化物であるシリカ層であり、端面に平滑化処理が施されてなることを特徴とする透明積層体。

【0013】表裏2面と外周の端面とを有する透明樹脂板と、該透明樹脂板の表裏の少なくとも一方の面に設けられた少なくとも2層の透明硬化物層とを備えた透明積

層体であって、少なくとも2層の透明硬化物層のうち最外層に接する内層が活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2個以上有する多官能性化合物(a)を含む活性エネルギー線硬化性被覆組成物(A)の硬化物である耐磨耗性の層で、最外層が実質的に有機基を含まないシリカを形成しうる硬化性被覆組成物(B)の硬化物であるシリカ層であり、端面に防水性被覆層が形成されてなることを特徴とする透明積層体。

【0014】本発明における透明硬化物層は少なくとも2層の構成からなり、シリカの被膜である最外層が相対的に柔らかい透明合成樹脂基材に直接積層されているのではなく、耐磨耗性の高い硬い透明硬化物内層上に積層されている。このため透明被覆成型品に対して傷を付けようとして加えられた外力による最外層の変位が小さくなることで、通常の無機質被膜が与える表面特性以上の表面特性が得られると考えられる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、図面に基づき本発明をさらに詳細に説明する。図1および図2は、本発明の透明樹脂板の一例を示す部分的断面図であり、10は透明積層体、1は透明樹脂板、2は少なくとも2層構造の透明硬化物層、3は防水性被覆層である。

【0016】図1における透明積層体10は、透明樹脂板1の表裏両面(1b、1c)に透明硬化物層2が設けられ、透明樹脂板1の端面1aに平滑化処理が施されている。端面1aは、適宜の研磨手段により平滑化されている。この研磨手段としては、かんな、やすり、NCルーター等が例示できる。これらの研磨手段により、端面1aの凹凸深さが好ましくは0.05~0.2mmに平滑化される。

【0017】ところで、種々の用途に応じた透明樹脂板を得るためにはいくつかの手法があり、大面積の板状に成形されたものを所定の形状に切断加工する、所定の形状の金型内に熔融した透明樹脂材料を注入し固化させる、等がある。このうち、切断加工により所定形状の透明樹脂板を得る場合には、上記図1で示した端面の平滑化は特に効果的である。

【0018】すなわち、切断加工後の透明樹脂板の端面には、特に大きな凹凸が形成されている。そのため、この凹部に水分の集中を受けやすくなり透明積層体の劣化が顕著に現れる。そこで、こうした大きな凹凸を平滑化することによって、水分の集中を防止でき長期的耐久性を得ることができる。なお、金型を用いた場合でも、金型の表面粗さがそのまま端面の粗さに影響を与えるので、端面の平滑化は有効である。

【0019】一方で、特に透明樹脂板としてPC板を用いた場合には、PCが水分透過しやすいものであることから、長期耐久性を低下させることがある。すなわち、PC板自身に水分が浸透していき、透明被覆層を劣化させることが考えられる。透明積層体の最外層はシリカ層

であるため、水分の侵入を防止できる。しかし、端面にシリカ層がない場合には、透明樹脂板内への水分の侵入を防止しにくい。

【0020】そこで、図2に示すように透明樹脂板の端面に防水性被覆層を設けることが好ましい。図2における透明積層体10は、透明樹脂板1の表裏両面(1b、1c)に透明硬化物層2が設けられ、透明樹脂板1の端面1aに防水性被覆層3が設けられたものである。

【0021】防水性被覆層3は樹脂材料から形成することが好ましく、用いる材料としてエポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、スチレン系熱可塑性樹脂、オレフィン系熱可塑性樹脂、変性シリコン樹脂、シリコン樹脂、ポリサルファイド系樹脂、ブチルゴム等の各種防水性(低透湿性)材料を例示できる。

【0022】これらの樹脂材料を用いて防水性被覆層3を透明樹脂板1の端面1aに形成する方法としては、例えば次のものが挙げられる。必要に応じて樹脂材料を溶媒に溶解させた塗工溶液を準備し、端面1aにはけ等を用いて塗布する。必要に応じて樹脂材料を溶媒に溶解させた溶液を準備し、端面1aを溶液をはった浴に浸す。これらの後工程に、必要に応じて風乾、さらに必要に応じて加熱乾燥する。これにより、透明樹脂板1の端面1aに防水性被覆層3を形成できる。こうして設けられる防水性被覆層は、その厚みが0.01~0.5mm程度になるように形成されることが好ましい。

【0023】なお、図1に示した端面1aに平滑化处理を施す工程と表裏面(1b、1c)に透明硬化物層2を形成する工程、図2に示した端面1aに防水性被覆層3を形成する工程と表裏面(1b、1c)に透明硬化物層2を形成する工程、のそれぞれは、適宜の順序で行いうる。そのうち、透明硬化物層2を先に形成することは、透明樹脂板自身の成形工程に鑑みて好ましい。これは、大面積の板から所定形状にする場合には、所定形状に透明樹脂板を切断する前に透明硬化物層を形成しておくことが効率的であり、金型を用いて所定形状の透明樹脂板を成形する場合には、透明樹脂板の成形時に透明硬化物層を有するフィルムを金型内に入れ透明樹脂板と一体化が可能だからである。また、金型内に防水性被覆層の材料をも入れておき、透明樹脂板の成形時に透明硬化物層および防水性被覆層をそれぞれ形成することもできる。

【0024】本発明における透明樹脂板の材料としては各種透明合成樹脂を使用しうる。たとえば、PC、ポリメチルメタクリレート樹脂(アクリル樹脂)、ポリスチレン樹脂などの透明合成樹脂材料が使用可能である。特にPC板が好ましい。透明樹脂板の厚さは1~100mmであることが窓材などの用途に好ましい。この両面または片面に少なくとも2層の透明硬化物層が形成される。

【0025】本発明における透明硬化物層は、最外層に

直接接する透明硬化物層と最外層を形成する透明硬化物層との少なくとも2層構成からなる。透明樹脂板(以下、単に基材ともいう)と透明硬化物層との間には他の合成樹脂からなる第3の層が存在していてもよい。たとえば、熱可塑性アクリル樹脂などの熱可塑性樹脂の層や接着剤層が存在していてもよい。通常は透明硬化物層と最外層の2層からなる。なお、透明硬化物層は種類の異なる2層以上の透明硬化物からなっているともよい。

【0026】透明硬化物層のうち最外層に接する内層である、活性エネルギー線硬化性被覆組成物(A)の硬化物の層は最外層と高い密着性を有する。また、基材とも高い密着性を有する。この内層と基材との間に第3の層が存在する場合、その層は両者に対し十分な密着性を有することが好ましい。この内層はさらに十分な耐摩耗性を有する。この内層はJIS-R3212における耐摩耗性試験による試験回数100回後の曇価(摩耗試験後の曇価と摩耗試験前の曇価との差)が15%以下の耐摩耗性を有することが好ましい。耐摩耗性試験は、基材(必ずしも基材であることを要しない)に被覆組成物(A)の硬化物の層を形成した試験片を用いて行いうる。本発明における透明被覆成形品自体はこの硬化物の層の上に最外層が形成されているので、この透明被覆成形品自体を内層の耐摩耗性試験に供することは困難である。内層のより好ましい耐摩耗性は試験回数100回後の曇価が10%以下、特に5%以下、のものである。

【0027】密着性と耐摩耗性の高い内層を得るために、活性エネルギー線硬化性の被覆組成物(A)として多官能性化合物(a)を用いる。また、同様に高い耐摩耗性の硬化物を形成するために、被覆組成物(A)に平均粒径200nm以下のコロイド状シリカを配合してコロイド状シリカを含む硬化物を形成することも好ましい。なお、多官能性化合物(a)を活性エネルギー線(特に紫外線)で効率よく硬化させるために、通常被覆組成物(A)は光重合開始剤を含む。

【0028】被覆組成物(A)における活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2個以上有する多官能性化合物(a)は、1種類の多官能性化合物であってもよく、また複数の種類の化合物を用いてもよい。複数の場合、同一範疇の異なる化合物であってもよく、範疇の異なる化合物であってもよい。たとえば、それぞれがアクリルウレタンである異なる化合物の組み合わせであってもよく、一方がアクリルウレタン、他方がウレタン結合を有しないアクリル酸エステル化合物である組み合わせであってもよい。

【0029】活性エネルギー線硬化性の重合性官能基を2個以上有する多官能性化合物における活性エネルギー線硬化性の重合性官能基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリル基などの α 、 β -不飽和基やそれを有する基であり、(メタ)アクリロイル基であることが好ましい。すなわち、多官能性化合物としては、

(メタ) アクリロイル基から選ばれる 1 種以上の重合性官能基を 2 個以上有する化合物が好ましい。さらにそのうちでも紫外線によってより重合しやすいアクリロイル基が好ましい。なお、この多官能性化合物は 1 分子中に 2 種以上の重合性官能基を合計 2 個以上有する化合物であってもよく、また同じ重合性官能基を合計 2 個以上有する化合物であってもよい。多官能性化合物 1 分子中における重合性官能基の数は 2 個以上であり、その上限は特に限定されない。通常は 2 ～ 50 個が適当であり、特に 3 ～ 30 個が好ましい。

【0030】本明細書では、アクリロイル基およびメタクリロイル基を総称して (メタ) アクリロイル基という。(メタ) アクリロイルオキシ基、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリレート等も表現も同様とする。なお、上記のようにこれらの基や化合物のうちでより好ましいものはアクリロイル基を有するもの、たとえばアクリロイルオキシ基、アクリル酸、アクリレート等である。

【0031】多官能性化合物 (a) として好ましい化合物は (メタ) アクリロイル基を 2 個以上有する化合物である。そのうちでも (メタ) アクリロイルオキシ基を 2 個以上有する化合物、すなわち多価アルコールなどの 2 個以上の水酸基を有する化合物と (メタ) アクリル酸とのポリエステル、が好ましい。

【0032】被覆組成物 (A) において、多官能性化合物 (a) として 2 種以上の多官能性化合物が含まれていてもよい。また、多官能性化合物とともに、活性エネルギー線によって重合しうる重合性官能基を 1 個有する単官能性化合物が含まれていてもよい。この単官能性化合物としては (メタ) アクリロイル基を有する化合物が好ましく、特にアクリロイル基を有する化合物が好ましい。

【0033】被覆組成物 (A) においてこの単官能性化合物を使用する場合、多官能性化合物 (a) とこの単官能性化合物との合計に対するこの単官能性化合物の割合は、特に限定されないが 0 ～ 60 重量% が適当である。単官能性化合物の割合が多すぎると硬化塗膜の硬さが低下し耐摩耗性が不十分となるおそれがある。多官能性化合物 (a) とこの単官能性化合物との合計に対する単官能性化合物のより好ましい割合は組成物 0 ～ 30 重量% である。

【0034】多官能性化合物 (a) としては、重合性官能基以外に種々の官能基や結合を有する化合物であってもよい。たとえば、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、ウレタン結合、エーテル結合、エステル結合、チオエーテル結合、アミド結合、ジオルガノシロキサン結合などを有していてもよい。特に、ウレタン結合を有する (メタ) アクリロイル基含有化合物 (いわゆるアクリルウレタン) とウレタン結合を有しない (メタ) アクリル酸エステル化合物が好ましい。以下これら 2 種の多官

能性化合物について説明する。

【0035】ウレタン結合を有する (メタ) アクリロイル基含有化合物 (以下アクリルウレタンという) は、たとえば、(1) (メタ) アクリロイル基と水酸基を有する化合物 (X1) と 2 個以上のイソシアネート基を有する化合物 (以下ポリイソシアネートという) との反応生成物、(2) 化合物 (X1) と 2 個以上の水酸基を有する化合物 (X2) とポリイソシアネートとの反応生成物、(3) (メタ) アクリロイル基とイソシアネートを有する化合物 (X3) と化合物 (X2) との反応生成物、などがある。これらの反応生成物においては、イソシアネート基が存在しないことが好ましい。しかし、水酸基は存在してもよい。したがって、これらの反応生成物の製造においては、全反応原料の水酸基の合計モル数はイソシアネート基の合計モル数と等しいかそれより多いことが好ましい。

【0036】(メタ) アクリロイル基と水酸基を有する化合物 (X1) としては、(メタ) アクリロイル基と水酸基をそれぞれ 1 個ずつ有する化合物であってもよく、(メタ) アクリロイル基 2 個以上と水酸基 1 個を有する化合物、(メタ) アクリロイル基 1 個と水酸基 2 個以上を有する化合物、(メタ) アクリロイル基と水酸基をそれぞれ 2 個以上有する化合物であってもよい。具体例として、上記順に、たとえば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンモノ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレートなどがある。これらは 2 個以上の水酸基を有する化合物と (メタ) アクリル酸とのモノエステルまたは 1 個以上の水酸基を残したポリエステルである。

【0037】さらに化合物 (X1) としては、エポキシ基を 1 個以上有する化合物と (メタ) アクリル酸との開環反応生成物であってもよい。エポキシ基と (メタ) アクリル酸との反応によりエポキシ基が開環してエステル結合が生じるとともに水酸基が生じ、(メタ) アクリロイル基と水酸基を有する化合物となる。またエポキシ基を 1 個以上有する化合物のエポキシ基を開環させて水酸基含有化合物としそれを (メタ) アクリル酸エステルに変換することもできる。

【0038】エポキシ基を 1 個以上有する化合物としては、いわゆるエポキシ樹脂と呼ばれているポリエポキシドが好ましい。ポリエポキシドとしては、たとえば多価フェノール類-ポリグリシジルエーテル (たとえばビスフェノール A-ジグリシジルエーテル) などのグリシジル基を 2 個以上有する化合物や脂環族エポキシ化合物が好ましい。さらに、エポキシ基を有する (メタ) アクリレートと水酸基やカルボキシル基を有する化合物との反応生成物も化合物 (X1) として使用できる。エポキシ基を有する (メタ) アクリレートとしては、たとえばグリシジル (メタ) アクリレートがある。

【0039】ポリイソシアネートとしては、通常の単量体状のポリイソシアネートでもよく、ポリイソシアネートの多量体や変性体またはイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーなどのプレポリマー状の化合物であってもよい。多量体としては3量体（イソシアヌレート変性体）、2量体、カルボジイミド変性体などがあり、変性体としてはトリメチロールプロパン等の多価アルコールで変性して得られるウレタン変性体、ビュレット変性体、アロハネート変性体、ウレア変性体などがある。プレポリマー状のものの例としては、後述ポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールなどのポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーなどがある。これらポリイソシアネートは2種以上併用して使用できる。

【0040】具体的な単量体状のポリイソシアネートとしては、たとえば、以下のポリイソシアネートがある（〔 〕内は略称）。2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、メチレンビス（4-フェニルイソシアネート）〔MDI〕、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トランスシクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート〔XDI〕、水添XDI、水添MDI。

【0041】ポリイソシアネートとしては特に無黄変性ポリイソシアネート（芳香核に直接結合したイソシアネート基を有しないポリイソシアネート）が好ましい。具体的にはヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族ポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネートがある。上記のようにこれらポリイソシアネートの多量体や変性体等も好ましい。

【0042】2個以上の水酸基を有する化合物（X2）としては、多価アルコールや多価アルコールに比較して高分子量のポリオールなどがある。多価アルコールとしては、2~20個の水酸基を有する多価アルコールが好ましく、特に2~15個の水酸基を有する多価アルコールが好ましい。多価アルコールは脂肪族多価アルコールであってもよく、脂環族多価アルコールや芳香核を有する多価アルコールであってもよい。

【0043】芳香核を有する多価アルコールとしてはたとえば多価フェノール類のアルキレンオキシド付加物や多価フェノール類-ポリグリシジルエーテルなどの芳香核を有するポリエポキシドの開環物などがある。高分子量のポリオールとしてはポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールなどがある。また、ポリオールとして水酸基含有ビニルポリマーをも使用できる。これら多価アルコールやポリオールは2種以上併用できる。

【0044】多価アルコールの具体例としてはたとえば以下の多価アルコールがある。エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジオール、ジメチロールシクロヘキサン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、トリス（2-ヒドロキシプロピル）イソシアヌレート、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテルの開環物、ビニルシクロヘキセンジオキシドの開環物。

【0045】ポリオールの具体例としてはたとえば以下のポリオールがある。ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ビスフェノールA-アルキレンオキシド付加物、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール。ポリε-カプロラクトンポリオール等の環状エステルを開環重合して得られるポリエステルポリオール。アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、マレイン酸、フマル酸、アゼライン酸、グルタル酸等の多塩基酸と上記多価アルコールとの反応で得られるポリエステルポリオール。1, 6-ヘキサジオールとホスゲンの反応で得られるポリカーボネートジオール。

【0046】水酸基含有ビニルポリマーとしてはたとえばアリルアルコール、ビニルアルコール、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートなどの水酸基含有単量体とオレフィンなどの水酸基不含単量体との共重合体がある。（メタ）アクリロイル基とイソシアネートを有する化合物（X3）としては、2-イソシアネートエチル（メタ）アクリレート、メタクリロイルイソシアネート、3-または4-イソプロペニル-α, α-ジメチルベンジルイソシアネートなどがある。

【0047】次に、ウレタン結合を有しない（メタ）アクリル酸エステル化合物について説明する。多官能性化合物（a）として好ましいウレタン結合を有しない（メタ）アクリル酸エステル化合物としては、前記化合物（X2）と同様の2個以上の水酸基を有する化合物と（メタ）アクリル酸とのポリエステルが好ましい。2個以上の水酸基を有する化合物としては前記多価アルコールやポリオールが好ましい。さらに、2個以上のエポキシ基を有する化合物と（メタ）アクリル酸との反応生成物である（メタ）アクリル酸エステル化合物も好ましい。

【0048】2個以上のエポキシ基を有する化合物としてはエポキシ樹脂と呼ばれているポリエポキシドがある。たとえば、グリシジルエーテル型ポリエポキシド、脂環型ポリエポキシドなどのエポキシ樹脂として市販されているものを使用できる。

【0049】ウレタン結合を含まない多官能性化合物の

具体例としてはたとえば以下のような化合物がある。以下の脂肪族多価アルコールの(メタ)アクリレート。

1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート。

【0050】以下の芳香核またはトリアジン環を有する多価アルコールや多価フェノールの(メタ)アクリレート。トリス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス(2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)イソシアヌレート、ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)ビスフェノールA、ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)ビスフェノールS、ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)ビスフェノールF、トリス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ビスフェノールAジメタクリレート。

【0051】以下の水酸基含有化合物-アルキレンオキシド付加物の(メタ)アクリレート、水酸基含有化合物-カプロラクトン付加物の(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレンポリオール(メタ)アクリレート。ただし、EOはエチレンオキシド、POはプロピレンオキシドを表す。トリメチロールプロパン-EO付加物のトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン-PO付加物のトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトール-カプロラクトン付加物のヘキサ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート-カプロラクトン付加物のトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート-カプロラクトン付加物のトリ(メタ)アクリレート。

【0052】多官能性化合物(a)としては、被覆組成物(A)の硬化物が充分な耐摩耗性を発揮しうるように、少なくともその一部(好ましくは30重量%以上)が3官能以上の多官能性化合物からなることが好ましい。好ましくはその50重量%以上が3官能以上の多官能性化合物からなる。また、具体的な好ましい多官能性化合物(a)は下記のアクリルウレタンとウレタン結合を有しない多官能性化合物である。

【0053】アクリルウレタンの場合、ペンタエリスリ

トールやその多量体であるポリペンタエリスリトールとポリイソシアネートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート)の反応生成物であるアクリルウレタン、またはペンタエリスリトールやポリペンタエリスリトールの水酸基含有ポリ(メタ)アクリレートとポリイソシアネートとの反応生成物であるアクリルウレタンであって3官能以上(好ましくは4~20官能)の化合物が好ましい。

【0054】ウレタン結合を有しない多官能性化合物としては、ペンタエリスリトール系ポリ(メタ)アクリレートとイソシアヌレート系ポリ(メタ)アクリレートが好ましい。ペンタエリスリトール系ポリ(メタ)アクリレートとは、ペンタエリスリトールやポリペンタエリスリトールと(メタ)アクリル酸とのポリエステル(好ましくは4~20官能のもの)をいう。イソシアヌレート系ポリ(メタ)アクリレートとは、トリス(ヒドロキシアルキル)イソシアヌレートまたはその1モルに1~6モルのカプロラクトンやアルキレンオキシドを付加して得られる付加物と(メタ)アクリル酸とのポリエステル(2~3官能のもの)をいう。これら好ましい多官能性化合物と他の2官能以上の多官能性化合物(特に多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート)とを併用することも好ましい。これら好ましい多官能性化合物は全多官能性化合物(a)に対して30重量%以上、特に50重量%以上が好ましい。

【0055】多官能性化合物(a)とともに使用できる単官能性化合物としては、たとえば分子中に1個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物が好ましい。そのような単官能性化合物は、水酸基、エポキシ基などの官能基を有していてもよい。好ましい単官能性化合物は(メタ)アクリル酸エステル、すなわち(メタ)アクリレートである。

【0056】具体的な単官能性化合物としてはたとえば以下の化合物がある。メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート。

【0057】最外層に直接接する透明硬化物層の耐摩耗性や硬度を高める意味で組成物(A)は有効量の平均粒径200nm以下のコロイド状シリカを含むことができる。コロイド状シリカの平均粒径は1~100nmであることが好ましく、特に1~50nmが好ましい。コロイド状シリカはまた下記表面修飾されたコロイド状シリカであることが、コロイド状シリカの分散安定性およびコロイド状シリカと多官能性化合物との密着性向上の面で好ましい。

【0058】これらコロイド状シリカを使用する場合、

その使用する効果を充分発揮するためにはコロイド状シリカの量は、透明硬化物層の硬化性成分（多官能性化合物と単多官能性化合物の合計）100重量部に対して5重量部以上が適当であり、10重量部以上が好ましい。この量が少ない場合には充分な耐摩耗性が得られ難い。また多すぎると被膜に曇り（ヘーズ）が発生しやすくなり、また得られた透明被覆成形品を熱曲げ加工などの2次加工を行う場合にはクラックが生じやすくなるなどの問題を生じやすくなる。したがって、透明硬化物層におけるコロイド状シリカ量の上限は硬化性成分100重量部に対して300重量部であることが好ましい。より好ましいコロイド状シリカの量は硬化性成分100重量部に対して50～250重量部である。

【0059】コロイド状シリカとしては表面未修飾のコロイド状シリカを使用できるが、好ましくは表面修飾されたコロイド状シリカを使用する。表面修飾されたコロイド状シリカの使用は組成物中のコロイド状シリカの分散安定性を向上させる。修飾によってコロイド状シリカ微粒子の平均粒径は実質的に変化しないか多少大きくなると考えられるが、得られる修飾コロイド状シリカの平均粒径は上記範囲のものであると考えられる。以下表面修飾されたコロイド状シリカ（以下単に修飾コロイド状シリカという）について説明する。

【0060】コロイド状シリカの分散媒としては種々の分散媒が知られており、原料コロイド状シリカの分散媒は特に限定されない。必要により分散媒を変えて修飾を行うことができ、また修飾後に分散媒を変えることもできる。修飾コロイド状シリカの分散媒はそのまま基材に直接接する透明硬化物層の硬化組成物の媒体（溶媒）とすることが好ましい。基材に直接接する透明硬化物層の硬化組成物の媒体としては、乾燥性などの面から比較的低沸点の溶媒、すなわち通常の塗料用溶媒、であることが好ましい。製造の容易さなどの理由により、原料コロイド状シリカの分散媒、修飾コロイド状シリカの分散媒および透明硬化物層の硬化組成物の媒体はすべて同一の媒体（溶媒）であることが好ましい。このような媒体としては、塗料用溶媒として広く使用されているような有機媒体が好ましい。

【0061】分散媒としては、たとえば以下のような分散媒を使用できる。水。メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、2-メチルプロパノール、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、エチレングリコールのような低級アルコール類。メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類。ジメチルアセトアミド、トルエン、キシレン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトンなど。

【0062】前記のように特に分散媒としては有機分散媒が好ましく、上記有機分散媒のうちではさらにアルコール類およびセロソルブ類が好ましい。なお、コロイド

状シリカとそれを分散させている分散媒との一体物をコロイド状シリカ分散液という。

【0063】コロイド状シリカの修飾は加水分解性ケイ素基または水酸基が結合したケイ素基を有する化合物（以下これらを修飾剤という）を用いて行うことが好ましい。加水分解性ケイ素基の加水分解によってシラノール基が生じ、これらシラノール基がコロイド状シリカ表面に存在すると考えられるシラノール基と反応して結合し、修飾剤がコロイド状シリカ表面に結合すると考えられる。修飾剤は2種以上を併用してもよい。また後述のように互いに反応性の反応性官能基を有する修飾剤2種をあらかじめ反応させて得られる反応生成物を修飾剤として用いることもできる。

【0064】修飾剤は2個以上の加水分解性ケイ素基やシラノール基を有していてもよく、また加水分解性ケイ素基を有する化合物の部分加水分解縮合物やシラノール基を有する化合物の部分縮合物であってもよい。好ましくは1個の加水分解性ケイ素基を有する化合物を修飾剤として使用する（修飾処理過程で部分加水分解縮合物が生じてもよい）。また、修飾剤はケイ素原子に結合した有機基を有し、その有機基の1個以上は反応性官能基を有する有機基であることが好ましい。

【0065】好ましい反応性官能基はアミノ基、メルカプト基、エポキシ基および（メタ）アクリロイルオキシ基である。反応性官能基が結合する有機基としては、反応性官能基を除いて炭素数8以下のアルキレン基やフェニレン基が好ましく、特に炭素数2～4のアルキレン基（とりわけポリメチレン基）が好ましい。具体的な修飾剤としては反応性官能基の種類によって分けると、たとえば以下のような化合物がある。

【0066】（メタ）アクリロイルオキシ基含有シラン類； γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなど。

【0067】アミノ基含有シラン類； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、*N*-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、*N*-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、*N*-（*N*-ビニルベンジル- β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アニロプロピルトリメトキシシラン、*N*-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシランなど。

【0068】メルカプト基含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチル

ジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなど。エポキシ基含有シラン類；γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシランなど。イソシアネート基含有シラン類；γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシランなど。

【0069】互いに反応性の反応性官能基を有する修飾剤2種をあらかじめ反応させて得られる反応生成物としては、たとえば、アミノ基含有シラン類とエポキシ基含有シラン類との反応生成物、アミノ基含有シラン類と

(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類との反応生成物、エポキシ基含有シラン類とメルカプト基含有シラン類との反応生成物、メルカプト基含有シラン類同士2分子の反応生成物などがある。

【0070】コロイド状シリカの修飾は通常、加水分解性基を有する修飾剤を触媒存在下にコロイド状シリカに接触させて加水分解することにより行う。たとえば、コロイド状シリカ分散液に修飾剤と触媒を添加し、コロイド状シリカ分散液中で修飾剤を加水分解することによって修飾できる。触媒としては、酸やアルカリがある。好ましくは無機酸および有機酸から選ばれる酸を使用する。無機酸としては、たとえば塩酸、フッ化水素酸、臭化水素酸等のハロゲン化水素酸や硫酸、硝酸、リン酸等を使用できる。有機酸としては、ギ酸、酢酸、シュウ酸、アクリル酸、メタクリル酸等を使用できる。反応温度としては室温から用いる溶媒の沸点までの間が好ましく、反応時間は温度にもよるが0.5~24時間の範囲が好ましい。

【0071】コロイド状シリカの修飾において、修飾剤の使用量は特に限定されないが、コロイド状シリカ(分散液中の固形分)100重量部に対し、修飾剤1~100重量部が適当である。修飾剤の量が1重量部未満では表面修飾の効果が得られにくい。また、100重量部超では未反応の修飾剤やコロイド状シリカ表面に担持されていない修飾剤の加水分解物~縮合物が多量に生じ、透明被覆層の硬化組成物の硬化の際それらが連鎖移動剤として働いたり、硬化後の被膜の可塑性として働き、硬化被膜の硬度を低下させるおそれが生じる。

【0072】前記のように多官能性化合物(a)を硬化させるために通常被覆組成物(A)は光重合開始剤を含む。光重合開始剤としては、公知~周知のものを使用できる。特に入手容易な市販のものが好ましい。透明硬化物層において複数の光重合開始剤を使用してもよい。光重合開始剤としては、アリアルケトン系光重合開始剤

(たとえば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、アルキルアミノベンゾフェノン類、ベンジル類、ベンゾイ

ン類、ベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール類、ベンゾイルベンゾエート類、α-アシロキシムエステル類など)、含イオウ系光重合開始剤(たとえば、スルフィド類、チオキサントン類など)、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤、その他の光重合開始剤がある。特に、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤の使用が好ましい。また、光重合開始剤はアミン類などの光増感剤と組み合わせて使用することもできる。具体的な光重合開始剤としては、たとえば以下のような化合物がある。

10 【0073】4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシジクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-{4-(メチルチオ)フェニル}-2-モルホリノプロパン-1-オン。

【0074】ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラキス(tert-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、9,10-フェナントレンキノ、カンファークキノ、ジベンゾスベロン、2-エチルアントラキノ、4',4''-ジエチルイソフタロフェノン、α-アシロキシムエステル、メチルフェニルグリオキシレート。

【0075】4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,6-ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルホスフィンオキシド。

【0076】被覆組成物(A)における光重合開始剤の量は硬化性成分(多官能性化合物(a)と単官能性化合物の合計)100重量部に対して0.01~20重量部、特に0.1~10重量部が好ましい。

【0077】被覆組成物(A)は上記基本的成分以外に、溶剤や種々の配合剤を含むことができる。溶剤は通常必須の成分であり、多官能性化合物が特に低粘度の液体でない限り溶剤が使用される。溶剤としては、多官能性化合物(a)を硬化成分とする被覆用組成物に通常使用される溶剤を使用できる。また原料コロイド状シリカの分散媒をそのまま溶剤としても使用できる。さらに基材の種類により適切な溶剤を選択して用いることが好ましい。

【0078】溶剤の量は必要とする組成物の粘度、目的とする硬化被膜の厚さ、乾燥温度条件などにより適宜変更できる。通常は組成物中の硬化性成分に対して100倍以下、好ましくは0.1~50倍用いる。溶剤としてはたとえば前記コロイド状シリカの修飾するための加水分解に用いる溶媒として挙げた、低級アルコール類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類などの溶剤がある。そのほか、酢酸n-ブチル、ジエチレングリコールモノアセテートなどのエステル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類などがある。耐溶剤性の低い芳香族ポリカーボネート樹脂の被覆には低級アルコール類、セロソルブ類、エステル類、それらの混合物などが適当である。

【0079】被覆組成物(A)には、必要に応じて紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、熱重合防止剤などの安定剤、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、沈降防止剤、顔料、分散剤、帯電防止剤、防曇剤などの界面活性剤類、酸、アルカリおよび塩類などから選ばれる硬化触媒等を適宜配合して用いてもよい。

【0080】被覆組成物(A)には、特に、紫外線吸収剤や光安定剤を配合することが好ましい。紫外線吸収剤としては合成樹脂用紫外線吸収剤として通常使用されているようなベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤などが好ましい。光安定剤としては同様に合成樹脂用光安定剤として通常使用されているようなヒンダードアミン系光安定剤(2,2,4,4-テトラアルキルピペリジン誘導体など)が好ましい。

【0081】このような被覆組成物(A)を硬化させる活性エネルギー線としては特に紫外線が好ましい。しかし、紫外線に限定されず、電子線やその他の活性エネルギー線を使用できる。紫外線源としてはキセノンランプ、バルスキセノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク灯、タングステンランプ等が使用できる。

【0082】被覆組成物(A)を用いて形成される硬化物の層の厚さは1~50 μm であることが好ましい。この層厚が50 μm 超では、活性エネルギー線による硬化が不十分になり基材との密着性が損なわれやすく好ましくない。また、1 μm 未満では、この層の耐摩耗性が不十分となるおそれがあり、またこの層の上の最外層の耐摩耗性や耐擦傷性が充分発現できないおそれがある。よ

り好ましい層厚は2~30 μm である。

【0083】次に最外層の実質的に有機基を含まないシリカの層を形成しうる硬化性被覆組成物(B)は、シリカを形成しうる可溶性化合物と通常は溶剤を含む。実質的に有機基を含まないシリカを形成しうる可溶性化合物としては、4官能性の加水分解性シラン化合物やその部分加水分解縮合物、およびポリシラザンなどがある。4官能性の加水分解性シラン化合物やその部分加水分解縮合物としては、たとえばテトラアルコキシシランやその部分加水分解縮合物がある。しかし好ましくはポリシラザンが用いられる。ポリシラザンはより緻密な構造のシリカを形成することより、より表面特性の優れた最外層が得られる。

【0084】ポリシラザンとしては実質的に有機基を含まないポリシラザン(ペルヒドロポリシラザン)、アルコキシ基などの加水分解性基がケイ素原子に結合したポリシラザン、窒素原子にアルキル基などの有機基が結合しているポリシラザンなどがある。このようなポリシラザンはたとえ有機基を有していても硬化の際の加水分解反応により実質的に有機基を含まないシリカは形成される。特にペルヒドロポリシラザンはその焼成温度の低さおよび焼成後の硬化被膜の緻密さの点で好ましい。なお、ポリシラザンが充分に硬化した硬化物は窒素原子をほとんど含まないシリカとなる。

【0085】ポリシラザンとしては、鎖状、環状もしくは架橋構造を有する重合体、または分子内にこれらの複数の構造の混合物からなる。ポリシラザンの分子量としては数平均分子量で200~5万であるものが好ましい。数平均分子量が200未満では焼成しても均一な硬化被膜が得られにくい。また、数平均分子量が5万超では溶剤に溶解しがたくなり、また被覆組成物(B)が粘調になるおそれがあることより、好ましくない。

【0086】ポリシラザンを溶解する溶剤としては脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等の炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、脂肪族エーテル、脂環式エーテル等のエーテル類が使用できる。具体的には、ペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、メチルペンタン、ヘプタン、イソヘプタン、オクタン、イソオクタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、プロモホルム、塩化エチレン、塩化エチリデン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、ブチルエーテル、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル類などがある。

【0087】これらの溶剤を使用する場合、ポリシラザンの溶解度や溶剤の蒸発速度を調節するために複数の種

類の溶剤を混合してもよい。溶剤の使用量は採用される塗工方法およびポリシラザンの構造や平均分子量などによって異なるが、固形分濃度で 0.5~80 重量%の範囲で調製することが好ましい。

【0088】ポリシラザンを硬化させてシリカとするためには通常焼成と呼ばれる加熱が必要である。しかし、本発明においては基材が合成樹脂であることよりその焼成温度は制限される。すなわち、基材の耐熱温度以上に加熱して硬化させることは困難である。一般的に被覆組成物 (A) の硬化物の耐熱性は基材のそれよりも高い。しかし場合によってはこの硬化物の耐熱性が基材の耐熱性よりも低い場合があり、その場合はこの硬化物の耐熱温度よりも低い温度でポリシラザンを硬化させる必要が生じることもある。したがって、本発明においてポリシラザンの焼成温度は芳香族ポリカーボネート樹脂などの通常の合成樹脂を基材とする場合は 180℃以下とすることが好ましい。

【0089】ポリシラザンの焼成温度を低下させるために通常は触媒が使用される。触媒の種類や量により低温で焼成でき、場合によっては室温での硬化が可能となる。また、焼成を行う雰囲気としては空気中などの酸素の存在する雰囲気であることが好ましい。ポリシラザンの焼成によりその窒素原子が酸素原子に置換しシリカが生成する。十分な酸素の存在する雰囲気中で焼成することにより緻密なシリカの層が形成される。また、水や水蒸気による処理も低温での硬化に有用である (特開平 7-223867 参照)。

【0090】触媒としては、より低温でポリシラザンを硬化させうる触媒を用いることが好ましい。そのような触媒としては、たとえば、金、銀、パラジウム、白金、ニッケルなどの金属の微粒子からなる金属触媒 (特開平 7-196986 参照)、アミン類や酸類 (特開平 9-313333 参照) がある。アミン類としては、例えば、アルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、アリールアミン、ジアリールアミン、環状アミンなどがある。酸類としては、例えば酢酸などの有機酸や塩酸などの無機酸がある。

【0091】金属触媒の微粒子の粒径は 0.1 μm より小さいことが好ましく、さらに硬化物の透明性を確保するためには 0.05 μm よりも小さいことが好ましい。加えて、粒径が小さくなるに従い比表面積が増大し触媒能が増大することより触媒性能向上の面でもより小さい粒系の触媒を使用することが好ましい。アミン類や酸類はポリシラザン溶液に配合することができ、またアミン類や酸類の溶液 (水溶液を含む) やそれらの蒸気 (水溶液からの蒸気を含む) をポリシラザンに接触させることで硬化を促進させることができる。ポリシラザンに触媒を配合して使用する場合、触媒の配合量としてはポリシラザン 100 重量部に対して 0.01~10 重量部、より好ましくは 0.05~5 重量部である。配合量が 0.

0.1 重量部未満では充分な触媒効果が期待できず、10 重量部超では触媒同士の凝集が起こりやすくなり、透明性を損なうおそれがあるために好ましくない。

【0092】また、この被覆組成物 (B) には必要に応じて紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤などの安定剤、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、沈降防止剤、顔料、分散剤、帯電防止剤、防曇剤などの界面活性剤類を適宜配合して用いてもよい。被覆組成物

(B) を用いて形成される硬化物の層の厚さは 0.05~10 μm であることが好ましい。この最外層の層厚が 10 μm 超では、耐擦傷性などの表面特性のそれ以上の向上が期待できないうえ、層が脆くなり被覆成形品のわずかな変形によってもこの層にクラックなどが生じやすくなる。また、0.05 μm 未満では、この最外層の耐磨耗性や耐擦傷性が充分発現できないおそれがある。より好ましい層厚は 0.1~3 μm である。

【0093】上記のような 2 種類の被覆組成物 (A)、(B) を用いて形成される 2 層の透明な硬化物の層を形成する方法としては通常の被覆手法を採用できる。たとえば、基材上にまず被覆組成物 (A) を塗工して硬化させ、次にその硬化物の表面に被覆組成物 (B) を塗工して硬化させることにより目的とする透明被覆成形品が得られる。

【0094】これら被覆組成物を塗工する手段としては特に制限されず、公知~周知の方法を採用できる。たとえば、ディッピング法、フローコート法、スプレー法、バーコート法、グラビアコート法、ロールコート法、ブレードコート法、エアナイフコート法、スピンコート法、スリットコート法、マイクログラビアコート法等の方法を採用できる。塗工後被覆組成物が溶剤を含んでいる場合は乾燥して溶剤を除き、次いで、被覆組成物

(A) を用いた層の場合は紫外線等を照射して硬化させ、被覆組成物 (B) を用いた層の場合は加熱してまたは室温に放置して硬化させる。アミン類や酸類の水溶液や蒸気に接触させて硬化を促進することもできる。

【0095】被覆組成物 (A) の硬化と被覆組成物 (B) の塗工~硬化の組み合わせ (タイミング) としては以下の 4 つ方法が挙げられる。

1) 被覆組成物 (A) を塗工した後に充分な量の活性エネルギー線を照射して充分に硬化を終了させた後、組成物 (B) をその上に塗工する方法 (前記した方法)。

【0096】2) 被覆組成物 (A) を塗工して被覆組成物 (A) の未硬化物の層を形成した後、その未硬化物層の上に被覆組成物 (B) を塗工して被覆組成物 (B) の未硬化物の層を形成し、その後充分な量の活性エネルギー線を照射して被覆組成物 (A) の未硬化物の硬化を終了させる方法。この場合被覆組成物 (B) の未硬化物は被覆組成物 (A) の未硬化物とほぼ同時に硬化するか、被覆組成物 (A) の未硬化物の硬化後加熱等により硬化される。

【0097】3) 被覆組成物(A)を塗工した後に指触乾燥状態になる最低限の活性エネルギー線(通常約30.0mJ/cm²までの照射量)を一旦照射して被覆組成物(A)の部分硬化物の層を形成した後、その部分硬化物層の上に被覆組成物(B)塗工して被覆組成物(B)の未硬化物の層を形成し、その後に十分な量の活性エネルギー線を照射して被覆組成物(A)の未硬化物の硬化を終了させる方法。被覆組成物(B)の未硬化物の硬化は上記2)の場合と同様である。

【0098】4) 上記2)~3)のように被覆組成物(A)の未硬化物または部分硬化物の層と被覆組成物(B)の未硬化物の層とを形成した後、被覆組成物(B)の未硬化物を先に部分硬化ないし完全硬化させてその後に被覆組成物(A)の未硬化物または部分硬化物を完全硬化させる。この場合、被覆組成物(B)の未硬化物を硬化させる時点では被覆組成物(A)は未硬化物よりも部分硬化物であることが好ましい。

【0099】2つの硬化物層の層間密着力を上げるためには、上記2)または3)の方法がより好ましい。ただし、2)の方法の場合は、被覆組成物(B)塗工する方法としてディッピング法を用いると被覆組成物(A)の未硬化物の成分が被覆組成物(B)のディッピング液を汚染するおそれがあるため、このようなディッピング法による塗工は適さないなどの制約がある。また、4)の方法は、被覆組成物(A)を完全に硬化させる際に硬化阻害要因となりやすい酸素の浸透に対して被覆組成物(B)の部分硬化物~完全硬化物の層がバリアー層として作用し、被覆組成物(A)の硬化物が硬化不十分となるおそれを低減する。

【0100】さらに、本発明における透明被覆成形品の特徴としてその耐摩耗性や耐擦傷性などの表面特性がガラスとほぼ同等のレベルを有することから、従来ガラスが用いられていた各種用途として使用できる。この用途のうちには車両用窓材としての用途などがある。ただし、このような用途では曲げ加工した成形品が必要となる場合が多い。こうした曲げ加工された本発明における透明被覆成形品を製造する場合、曲げ加工された基材を用いて本発明の透明被覆成形品となしうる。しかし、曲げ加工された基材を用いる場合は塗工~硬化による各層の形成が困難となることが少なくない。一方、本発明者らの従来からの検討によれば、被覆組成物(A)の硬化物の層が形成された基材は熱曲げ加工等により曲げ加工ができる。しかし、被覆組成物(B)の硬化物の層が形成された場合はその硬化物が硬いことより曲げ加工は困難である。

【0101】本発明者は、被覆組成物(B)の未硬化物や部分硬化物の層であれば、そのような層を有する基材(被覆組成物(A)の硬化物の層を有する)を曲げ加工できることを見いだした。また、前記2)や3)の方法のように被覆組成物(A)の未硬化物や部分硬化物の層

の上に被覆組成物(B)の未硬化物や部分硬化物の層を形成した状態で曲げ加工することもできる。曲げ加工した後ないし曲げ加工とほぼ同時に被覆組成物(B)の未硬化物や部分硬化物を硬化させることにより、目的とする曲げ加工された被覆成形品が得られる。曲げ加工は通常加熱状態で加工を行う。したがって、曲げ加工のための加熱によって被覆組成物(B)の未硬化物や部分硬化物が硬化するが、通常は曲げ加工に要する時間に比較して被覆組成物(B)の未硬化物や部分硬化物の硬化に要する時間が長いことより、被覆組成物(B)の硬化によって曲げ加工が困難になるおそれは少ない。

【0102】したがって、本発明の曲げ加工された被覆成形品は、基材上に被覆組成物(A)の未硬化物、部分硬化物ないし硬化物の層およびその層の表面に被覆組成物(B)の未硬化物ないし部分硬化物の層を形成した後これらの層を有する基材を曲げ加工し、次いで被覆組成物(B)の未硬化物ないし部分硬化物を、および被覆組成物(A)の未硬化物や部分硬化物が存在する場合はそれを、硬化させることにより、製造できる。

【0103】具体的には、たとえば、被覆組成物(B)の未硬化物や部分硬化物の層を形成した後、基材の熱軟化温度に5分間程度加熱し、続いて曲げ加工を施す。その後基材の熱軟化温度よりも低くかつ被覆組成物(B)の未硬化物や部分硬化物が硬化しうる温度に保持して硬化を行うことにより、本発明の曲げ加工された被覆成形品が得られる。このような方法により、被覆組成物(B)が充分に硬化する前に基材が変形し、その後硬いシリカの層が形成されるためにこのシリカ層にクラック等の不具合が生じることがない。

【0104】こうした本発明の透明積層体は、自動車などの車両用のウィンドガラス、機械類の内部監視用の覗き窓、建築用の窓ガラス、その他、高速道路用の防音壁板や水族館の水槽用板材として、好適に使用できる。

【0105】

【実施例】以下、本発明を合成例、構成例1~4、端部例1~3および構成体例1~12(構成体例1~9が実施例、構成体例10~12が比較例)に基づき説明するが、本発明はこれらに限定されない。構成例1~4および構成体例1~12についての各種物性の測定および評価は以下に示す方法で行い、その結果を表1(構成例)、表2(構成体例)に示した。なお、表1には通常の建築用ガラス板を使用した物性の測定および評価の結果も示す。

【0106】[ア]初期曇価、耐摩耗性

JIS-R3212における耐摩耗試験法に準じ、2つのCS-10F磨耗輪にそれぞれ500gの重りを組み合わせ500回転と1000回転させたときの曇価をヘーズメータにて測定した。曇価(ヘーズ)の測定は磨耗サイクル軌道の4カ所で行い、平均値を算出した。初期曇価は耐摩耗試験前の曇価の値(%)を、耐摩耗性は

(磨耗試験後曇価) - (磨耗試験前曇価) の値 (%) を示す。

【0107】 [イ] 密着性

サンプルを剃刀の刃で1mm間隔で縦横それぞれ11本の切れ目を付け、100個の基盤目を作る。そして、市販のセロハンテープをよく密着させた後、90度手前方向に急激にはがした際の、被膜が剥離せずに残存した基盤目の数(m)をm/100で表す。

【0108】 [ウ] 耐候性

サンシャインウエザーメータを用いてブラックパネル温度63℃で、降雨12分、乾燥48分のサイクルで3000時間、5000時間暴露後、外観の評価を行った。

【0109】 [合成例] エチルセロソルブ分散型コロイド状シリカ(シリカ含量30重量%、平均粒径11nm)100重量部に3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン5重量部と0.1N塩酸3.0重量部を加え、100℃にて6時間加熱攪拌した後12時間室温下で熟成することにより、メルカプトシラン修飾コロイド状シリカ分散液を得た。

【0110】 [構成例1] 攪拌機および冷却管を装着した100mlの4つ口フラスコに、イソプロパノール15g、酢酸ブチル15g、エチルセロソルブ7.5g、アシルホスフィンオキシド150mg、2-{2-ヒドロキシ-5-(2-アクリロイルオキシエチル)フェニル}ベンゾトリアゾール1000mg、およびビス(1-オクチロキシ-2,2,6,6,テトラメチル-4-ビペリジニル)セバケート200mgを加え溶解させ、続いて水酸基を有するジペンタエリスリトールポリアクリレートと部分ヌレート化ヘキサメチレンジイソシアネートの反応生成物であるウレタンアクリレート(1分子あたり平均15個のアクリロイル基を含有)10.0gを加え常温で1時間攪拌して被覆用組成物を得た(塗工液1とする)。

【0111】 厚さ3mmの透明なPC板(580mm×300mm)にバーコータを用いてこの被覆用組成物を塗工(ウエット厚み16μm)して、80℃の熱風循環オープン中で5分間保持した。これを空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて3000mJ/cm²(波長300~390nm領域の紫外線積算エネルギー量)の紫外線を照射し、膜厚5μmの透明硬化物層を形成した。

【0112】 そして、この上にさらに低温硬化性ペロヒドロポリシラザンのキシレン溶液(固形分10%、東燃株式会社製、商品名「L110」)(塗工液2とする)をもう一度バーコータを用いて塗工(ウエット厚み6μm)して、80℃の熱風循環オープン中で10分間保持し、続いて100℃の熱風循環オープン中で120分間保持する事で最外層を本質的に硬化させた。そして、IR分析により最外層が完全なシリカ被膜になっていることを確認した。こうしてPC板上に総膜厚6.2μmの透明硬化物層を形成した。このサンプルを用いて

[ア]、[イ]に示した評価を行った。その結果を表1に示した。

【0113】 なお、塗工液1を充分硬化させた内層を形成したPC板の別のサンプルについて、内層表面の耐摩耗性を評価した結果、100回転後の耐摩耗性は2.8%であった。

【0114】 [構成例2] 攪拌機および冷却管を装着した100mlの4つ口フラスコに、イソプロパノール15g、酢酸ブチル15g、アシルホスフィンオキシド150mg、2-{2-ヒドロキシ-5-(2-アクリロイルオキシエチル)フェニル}ベンゾトリアゾール1000mg、およびビス(1-オクチロキシ-2,2,6,6,テトラメチル-4-ビペリジニル)セバケート200mgを加え溶解させ、続いてトリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート10.0gを加え常温で1時間攪拌した。続いて、合成例で合成したメルカプトシラン修飾コロイド状シリカ分散液を30.3g加え更に室温で15分攪拌して被覆用組成物を得た(塗工液3とする)。

【0115】 そして、厚さ3mmの透明なPC板(580mm×300mm)にバーコータを用いてこの塗工液3を塗工(ウエット厚み16μm)して、80℃の熱風循環オープン中で5分間保持した。これを空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて150mJ/cm²(波長300~390nm領域の紫外線積算エネルギー量)の紫外線を照射し、膜厚5μmの部分硬化物層を形成した。そして、この上に塗工液2をもう一度バーコータを用いて塗工(ウエット厚み6μm)して、80℃の熱風循環オープン中で10分間保持した後、これを空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて3000mJ/cm²(波長300~390nm領域の紫外線積算エネルギー量)の紫外線を照射した。最後に本サンプルを100℃の熱風循環オープン中で120分間保持した後に[ア]、[イ]に示した評価を行い、その結果を表1に示した。

【0116】 なお、塗工液3を充分硬化させた内層を形成したPC板の別のサンプルについて、内層表面の耐摩耗性を評価した結果、100回転後の耐摩耗性は0.9%であった。

【0117】 [構成例3] 構成例1におけるサンプル調整方法を以下のように変更した。

【0118】 塗工液1を塗工後、80℃の熱風循環オープン中で5分間保持し、これを空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて150mJ/cm²(波長300~390nm領域の紫外線積算エネルギー量)の紫外線を照射し、膜厚5μmの部分硬化物層を形成した。そして、この上に塗工液2をもう一度バーコータを用いて塗工(ウエット厚み6μm)して、80℃の熱風循環オープン中で10分間保持した後、これを空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて3000mJ/cm²(波長300~390nm領域の紫外線積算エネルギー量)の紫外線を照射した。

最後に本サンプルを100℃の熱風循環オープン中で120分間保持した後に【ア】、【イ】、に示した評価を行い、その結果を表1に示した。

【0119】【構成例4】構成例2におけるサンプル調整方法を以下のように変更した。

【0120】塗工液3を塗工後、80℃の熱風循環オープン中で5分間保持し、これを空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて150mJ/cm²（波長300～390nm領域の紫外線積算エネルギー量）の紫外線を照射し、膜厚5μmの部分硬化物層を形成した。そして、この上*10

*に塗工液2をもう一度バーコートを用いて塗工（ウェット厚み6μm）して、80℃の熱風循環オープン中で10分間保持した後、これを空気雰囲気中、高圧水銀灯を用いて3000mJ/cm²（波長300～390nm領域の紫外線積算エネルギー量）の紫外線を照射した。最後に本サンプルを100℃の熱風循環オープン中で120分間保持した後に【ア】、【イ】、に示した評価を行い、その結果を表1に示した。

【0121】

【表1】

構成例	初期曇価 (%)	耐摩耗性		密着性
		500回	1000回	
1	0.5	2.0	3.0	100/100
2	0.5	1.6	2.8	100/100
3	0.5	1.7	2.5	100/100
4	0.4	0.8	1.5	100/100
ガラス	0.2	0.6	0.9	—

【0122】次に、透明硬化物層が設けられた透明樹脂板の端面の複数の処理例に基づきサンプルを作製し、透明積層体の長期耐久性を評価した。

【0123】透明硬化物層が設けられた透明樹脂板を電動鋸（幅8mm、刃厚0.65mm、刃数14）により100×100mmの大きさに切り出した。この切り出したままの状態のものを端面例1という。

【0124】次いで、切り出したものの端面を紙ヤスリ（リケンコランダム研磨布社製AA-100）で荒削りした後に、さらに紙ヤスリ（リケンコランダム研磨布社製AA-400）で端面仕上げを行った。これを端面例2という。

【0125】切り出したままのものを上記の紙ヤスリ処理にかえて防水性被覆層を端面に形成した。具体的には、硬化触媒を添加したエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ株式会社製エビコート828；硬化触媒としてエポメートRX221を40ppm添加）を端面にはけで塗工し、3時間風乾した。これを端面例3という。

【0126】【構成例1～4】構成例1～4を用いて、端面例2の端面処理されたサンプルを作製した。構成例1のサンプルの端面が端面例2のものを構成例1、構成例2のサンプルの端面が端面例2のものを構成例2、構成例3のサンプルの端面が端面例2のものを構成例3、構成例4のサンプルの端面が端面例2のものを構成例4という。これらの構成体1～4を、

【ウ】に示した評価を行ったところ、3000時間、5000時間のいずれにおいても、外観の変化は生じなかった。

【0127】【構成例5～8】構成例1～4を用いて、端面例3の端面処理されたサンプルを作製した。構成

例1のサンプルの端面が端面例3のものを構成例5、構成例2のサンプルの端面が端面例3のものを構成例6、構成例3のサンプルの端面が端面例3のものを構成例7、構成例4のサンプルの端面が端面例3のものを構成例8という。これらの構成体5～8を、

【ウ】に示した評価を行ったところ、3000時間、5000時間のいずれにおいても、外観の変化は生じなかった。

【0128】【構成例9～12】構成例1～4を用いて、端面例1の端面処理されたサンプルを作製した。構成例1のサンプルの端面が端面例1のものを構成例9、構成例2のサンプルの端面が端面例1のものを構成例10、構成例3のサンプルの端面が端面例1のものを構成例11、構成例4のサンプルの端面が端面例1のものを構成例12という。これらの構成体9～12を、【ウ】に示した評価を行ったところ、3000時間では外観の変化は生じなかったが、5000時間ではサンプルの端部にクラックが発生していた。

【0129】

【発明の効果】本発明の透明積層体は、その表裏のうちの少なくとも一方に透明硬化物層を設けて、無機ガラスに匹敵する高い耐摩耗性、および耐擦傷性を有する表面特性に優れた軽量の積層体を提供できる。特に、この透明積層体の端面に平滑化処理を施したり、防水性被覆層を設けているので、水分の浸透による透明硬化物層の劣化等の長期耐久性の低下を防止できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の積層体の例の部分的断面図

【図2】本発明の積層体の例の部分的断面図

【符号の説明】

30

40

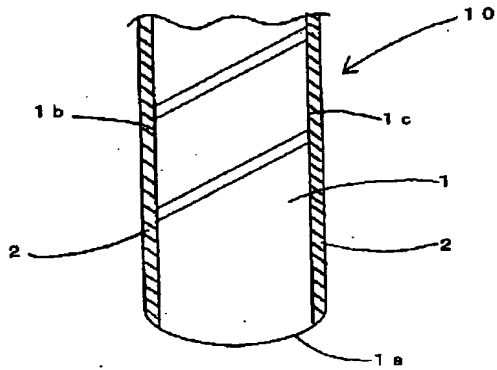
50

1 : 透明樹脂板

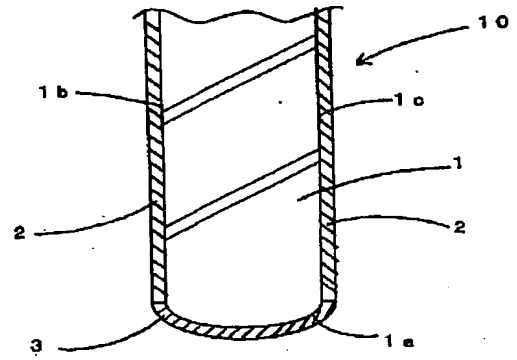
2 : 2層構造の透明硬化物層

3 : 防水性被覆層

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 博嗣
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
 旭硝子株式会社内

(72)発明者 実桐 幸男
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
 旭硝子株式会社内